

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
)	
Ju-yup KIM et al.)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Application No.: Unassigned)	Examiner: Unassigned
)	
Filed: June 24, 2003)	Confirmation No.: Unassigned
)	
For: ORGANIC ELECTROLYTIC)	
SOLUTION AND LITHIUM BATTERY)	
USING THE SAME)	
)	
)	

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Korean Patent Application No. 2002-71043

Filed: November 15, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: June 24, 2003

By:  Reg/No 31579
Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2002-71043

Date of Application: 15 November 2002

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

26 April 2003

COMMISSIONER

1020020071043

2003/4/28

[Document Name] Patent Application
[Application Type] Patent
[Receiver] Commissioner
[Reference No.] 0005
[Filing Date] 2002.11.15
[IPC] H01M
[Title] Organic electrolytic solution and lithium battery employing the same

[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.
[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee
[Attorney's code] 9-1998-000334-6
[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee
[Attorney's code] 9-1999-000227-4
[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] KIM, Ju Yup
[I.D. No.] 720121-1010914
[Zip Code] 137-030
[Address] 105-503 Donga Apt., Chamwon-dong, Seocho-gu, Seoul
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] CHO, Myung Dong
[Address] 104-1801 Sinyoungtong Hyundai Apt., Banwol-ri
Taeaeon-eub, Hwaseong-gun, Kyungki-do
[Nationality] U.S.A.

[Inventor]

[Name] RYU, Young Gyoon
[I.D. No.] 690712-1094518
[Zip Code] 442-470
[Address] 553-504 Jinheung Apt., 963-2 Youngtong-dong
Paldal-gu, Suwon-city, Kyungki-do
[Nationality] Republic of Korea

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of the Patent Law and request and examination according to Art. 60 of the Patent Law, as Above.

Attorney
Attorney

Young-pil Lee
Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	12 Sheet(s)	12,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	15 Claim(s)	589,000 won
[Total]	630,000 Won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)_1 copy



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0071043
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 11월 15일
Date of Application NOV 15, 2002

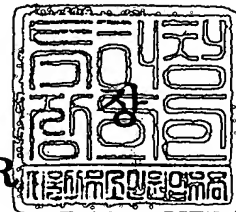
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 04 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0005
【제출일자】	2002.11.15
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	유기 전해액 및 이를 채용한 리튬 전지
【발명의 영문명칭】	Organic electrolytic solution and lithium battery employing the same
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김주엽
【성명의 영문표기】	KIM, Ju Yup
【주민등록번호】	720121-1010914
【우편번호】	137-030
【주소】	서울특별시 서초구 잠원동 동아아파트 105동 503호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조명동
【성명의 영문표기】	CHO, Myung Dong
【주소】	경기도 화성군 태안읍 반월리 신영통현대 아파트 104동 1801호
【국적】	US

【발명자】**【성명의 국문표기】**

류영균

【성명의 영문표기】

RYU, Young Gyoon

【주민등록번호】

690712-1094518

【우편번호】

442-470

【주소】

경기도 수원시 팔달구 영통동 963-2 진흥아파트 553동 50호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

12 면 12,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

15 항 589,000 원

【합계】

630,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬염과 유기용매로 이루어진 유기 전해액에 있어서, 옥살레이트계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전해액과 이를 채용한 리튬 전지를 제공한다. 본 발명의 유기 전해액은 옥살레이트계 화합물을 함유하고 있어서 리튬 금속을 안정화시키면서 리튬 이온의 전도도를 향상시킨다. 이와 같은 유기 전해액은 애노드로서 리튬 금속 전극을 사용하는 리튬 전지에 적용되어, 충방전효율 특성을 개선시킨다. 특히 본 발명의 유기 전해액이 리튬 셀퍼 전지에 사용되는 경우, 화학식 1의 옥살레이트계 화합물에 킬레이트된 리튬 이온에 의하여 이온 전도성이 향상되어 충방전 효율을 개선할 뿐만 아니라, 리튬 이온과 셀파이드 음이온간의 결합을 막아 셀파이드의 용해도를 높임으로써 셀퍼의 가역용량을 높일 수 있다.

【대표도】

도 1b

【명세서】

【발명의 명칭】

유기 전해액 및 이를 채용한 리튬 전지{Organic electrolytic solution and lithium battery employing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1a-b는 본 발명에 따른 화학식 1의 옥살레이트계 화합물중 하나인 디메틸 옥살레이트와 리튬 이온간의 상호작용을 설명하기 위한 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 전지에 있어서, 디메틸 옥살레이트 함량에 따른 충방전 효율 변화를 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 실시예 5-7 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 전지에 있어서, 디메틸 옥살레이트 함량에 따른 충방전 효율 변화를 나타낸 도면이고,

도 4는 본 발명의 실시예 8-10 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 전지에 있어서, 디부틸 옥살레이트 함량에 따른 충방전 효율 변화를 나타낸 것이고,

도 5는 본 발명의 실시예 11-13 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 전지에 있어서, 비스(4-메틸벤질) 옥살레이트의 함량에 따른 충방전 효율 변화를 나타낸 것이고,

도 6은 본 발명의 실시예 14, 18-19에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지에 있어서, 싸이클 횟수에 따른 방전용량 변화를 나타낸 것이고,

도 7은 본 발명의 실시예 14-17 및 비교예 2-3에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지에 있어서, 충방전 효율을 나타낸 것이고,

도 8은 본 발명의 실시예 14 및 비교예 3에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지에 있어서, 사이클 횟수에 따른 방전 용량 변화를 나타낸 것이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <9> 본 발명은 유기 전해액 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 리튬 금속의 안정화 효과와 리튬 이온의 이온 전도도를 개선시킬 수 있는 유기 전해액과 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것이다.
- <10> 휴대용 전자기기가 경박단소화되고 급속하게 발전됨에 따라, 이에 부응할 수 있는 고에너지 밀도 특성을 갖는 전지에 대한 수요가 점차 증가하고 있다.
- <11> 리튬 설퍼 전지는 현재까지 개발된 전지중 에너지 밀도측면에서 상술한 요구에 부응할 수 있는 전지로서 가장 유망하다. 리튬 설퍼 전지 제조시 이용되는 리튬은 에너지 밀도가 약 3830 mAh/g, 황(S8)의 에너지 밀도가 1675 mAh/g으로 사용되는 활물질 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이나 아직 이 전지 시스템으로 상용화에 성공한 예는 없는 실정이다. 리튬 설퍼 전지가 상용화가 어려운 이유는 캐소드 활물질로서 황을 사용하는 경우, 투입된 황에 대한 전지내 전기화학적 산화반응에 참여하는 황의 양을 나타내는 이용률이 낮아 전지 용량이 매우 낮아지기 때문이다. 또한, 산화환원 반응시에 황의 전해질로의 유출로 전지 수명이 열화되거나 전해액이 적절하게 선택되지 못한 경우, 황의 환원 물질인 리튬 설퍼라이드(Li₂S)가 석출되어 더 이상 전기화학반응에 참여하지 못하게 되는 문제점이 있다.



- <12> 상술한 문제점을 해결하기 위하여 전해액의 조성을 최적화시키는 노력이 시도되었다. 이러한 시도의 하나로서, 미국 특허 제6,030,720호에서는 유기 전해액의 유기 용매로서, 테트라글라임 등과 같은 주용매와, n,n-디에틸아세트아미드 등과 같은 도너 넘버가 15이상인 도너 용매의 혼합물을 사용하고 있다.
- <13> 또한, 미국 특허 제5,961,672호에서는 리튬 금속 애노드에 고분자 필름을 코팅하고, 수명과 안전성을 개선하기 위하여 1M LiSO_3CF_3 , 1,3-디옥소란/디글라임/설폴란/디에톡시에탄의 혼합용매로 이루어진 유기 전해액을 사용하고 있다.
- <14> 한편, 리튬 2차 전지의 애노드로서 리튬 금속 전극을 사용하는 경우, 카본계 물질 또는 그래파이트계 물질로 이루어진 전극을 사용하는 경우와 비교하여 전지의 수명, 용량 등의 특성이 열화되는 문제점이 있다. 이러한 문제점이 발생하는 이유는, 충방전이 진행됨에 따라 리튬 금속 표면에서 덴드라이트가 석출 및 성장되고, 이와 같이 성장된 덴드라이트가 캐소드 표면과 접촉하여 전지를 단락시키고, 리튬 표면과 전해액과의 반응으로 리튬의 부식이 발생되기 때문이다.
- <15> 상술한 문제점을 해결하기 위하여 리튬 금속 전극의 표면에 보호막을 형성하는 방법이 제안되었다(미국 특허 제6,017,651호, 미국 특허 제6,025,094호 및 미국 특허 제5,961,672호). 이 때 리튬 전극 표면에 형성된 보호막이 제대로 작동되기 위해서는 리튬 이온의 출입이 자유로워야 하며, 리튬과 전해질간의 접촉을 막아야 한다.
- <16> 리튬 보호막은 전지가 조립된 후 전해액내에 부가된 보호막 형성용 첨가물과, 리튬의 반응에 의하여 형성하는 것이 일반적이다.

<17> 그러나, 이러한 방법에 의하면 보호막이 치밀하지 못하여 보호막내에 존재하는 틈을 통하여 상당량의 전해액이 리튬 금속에 침투해 리튬 금속과 전해액간의 바람직하지 못한 반응이 일어나게 된다.

<18> 리튬 보호막을 형성하는 다른 방법으로는, 질소 플라즈마를 리튬 표면에 처리하여 리튬 질화물(Li_3N)을 형성하는 방식에 의하여 제조하는 방법이 있다.

<19> 그러나, 이 방법에 의하면 전해액이 그레인 바운더리(grain boundary)를 통하여 침투가 가능하고, 리튬 질화물이 수분에 약해 그 층이 분해되기 쉽고, 포텐셜 윈도우(potential window)가 낮아 실제적으로 사용하기가 어렵다는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<20> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 리튬 금속과의 반응성이 감소되어 리튬 금속을 안정화시키면서 리튬 이온의 전도도를 향상시킬 수 있는 유기 전해액을 제공하는 것이다.

<21> 본 발명의 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 유기 전해액을 채용함으로써 충방전 효율이 개선된 리튬 전지를 제공하는 것이다.

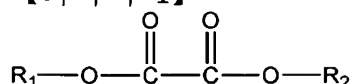
【발명의 구성 및 작용】

<22> 상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는,

<23> 리튬염과 유기용매로 이루어진 유기 전해액에 있어서,

<24> 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전해액을 제공한다.

<25> 【화학식 1】



<26> 상기식중, R₁은 및 R₂는 서로에 관계없이 수소 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 -C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 -30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 헤테로사이클로알킬기이다.

<27> 상기 화학식 1의 옥살레이트계 화합물의 함량이 유기용매 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 10 중량부이다.

<28> 상기 화학식 1의 옥살레이트계 화합물은 디에틸 옥살레이트, 디메틸 옥살레이트, 디프로필 옥살레이트, 디부틸 옥살레이트, 비스-(4-메틸벤질) 옥살레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<29> 상기 유기용매는 폴리글라임계 화합물, 디옥소란계 화합물, 카보네이트계 화합물, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

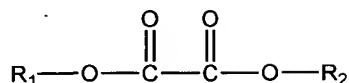
<30> 상기 유기 전해액이 리튬 설퍼 전지에 이용되는 경우, 유기용매는 폴리글라임 (polyglyme)계 화합물과 디옥소란계 화합물중에서 선택된 하나 이상이며, 설포란, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄중에서 선택된 하나 이상이 더 포함된다.

- <31> 본 발명의 유기 전해액을 구성하는 폴리글라이메 화합물은 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르 $\{CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3\}$, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르 $\{C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OC_2H_5\}$, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르 $\{CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3\}$, 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르 $\{C_2H_5(OCH_2CH_2)_3OC_2H_5\}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 그리고 상기 디옥소란계 화합물은 1,3-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란 및 4-에틸-1,3-디옥소란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.
- <32> 상기 폴리글라이메 화합물과 디옥소란계 화합물의 혼합부피비가 1:9 내지 9:1이다.
- <33> 본 발명의 유기 전해액이 리튬 복합 산화물을 포함하는 캐소드를 사용하는 경우, 상기 유기용매는 카보네이트계 유기용매, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.
- <34> 상기 카보네이트계 유기용매로는 에틸렌 카보네이트, 메틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, γ -부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다.
- <35> 상기 리튬염의 농도는 0.5 내지 2.0M이다.
- <36> 본 발명의 다른 기술적 과제는 캐소드;
- <37> 애노드;
- <38> 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터; 및
- <39> 상술한 유기 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 전지에 의하여 이루어진다.

- <40> 상기 리튬 전지에 있어서, 캐소드는 리튬 복합 산화물, 단체황, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 이 용해된 캐솔라이트, 유기황 및 $(\text{C}_2\text{S}_x)_y (x \text{는 } 2.5-20, y \geq 2)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 애노드는 리튬 금속 전극, 리튬 금속 합금 전극 또는 리튬 비활성 황의 복합전극, 카본재 또는 그래파이트계 물질로 이루어진 전극이다.
- <41> 이하, 본 발명의 유기 전해액 및 이를 채용한 리튬 전지에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- <42> 일반적으로 리튬 전지의 충방전 거동은 전극의 표면에 형성되는 피막의 성질에 의해 큰 영향을 받는다. 특히 충방전시 애노드인 리튬 금속을 함유하는 전극 표면에 형성된 수지상 리튬은 전지 단락의 원인이 될 뿐만 아니라 전지의 수명에도 악영향을 미치게 된다.
- <43> 리튬 전지는 충전후, 애노드 표면에 전해액의 분해 반응에 의한 SEI(Solid Electrolyte Interface)가 생성되며, 이는 수지상 리튬의 생성을 억제하는 역할을 하면서 애노드 표면에서의 부반응을 효과적으로 억제시켜 전지 수명 특성을 개선하는 역할을 한다. 그러나 충방전이 반복됨에 따라 이러한 SEI조차도 열화되어 애노드 표면에서 전해액이 계속적으로 분해하게 된다. 이에 본 발명에서는 유기 전해액에 리튬 이온과 킬레이팅할 수 있는 화학식 1의 옥살레이트계 화합물을 부가하여 리튬과 전해액간의 반응성을 낮추면서 화학식 1의 옥살레이트계 화합물에 킬레이트된 리튬 이온에 의하여 이온 전도성이 향상되어 충방전 효율을 개선하고자 한 것이다.
- <44> 특히 화학식 1의 옥살레이트계 화합물을 함유하는 유기 전해액을 특히 리튬 설퍼 전지에 이용하는 경우, 특히 리튬 이온과 설파이드 음이온간의 결합을 막아 설파이드의 용해도를 높임으로써 설퍼의 가역용량을 높일 수 있게 된다.

<45> <화학식 1>

<46>



<47> 상기식중, R_1 은 및 R_2 는 서로에 관계없이 수소 원자, 할로젠 원자, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 헤테로사이클로알킬기이다.

<48> 도 1a-b는 화학식 1의 옥살레이트계 화합물과 리튬간의 상호작용을 설명하기 위한 도면이다. 이를 참조하여, 본 발명의 원리를 설명하기로 한다.

<49> 도 1a를 참조하면, 화학식 1의 옥살레이트계 화합물은 그 중심 영역에 2개의 탄소-산소 이중결합 ($C=O$) 결합을 갖고 있다. 따라서, 양전하를 갖고 있는 리튬 이온 (Li^+)이 화학식 1의 옥살레이트계 화합물 주위에 존재하는 경우, 탄소-산소 이중결합의 중간에 국부적인 음전하가 형성된다. 이러한 상황에서, 리튬 이온이 옥살레이트 화합물내의 국부 음전하에 의하여 끌리게 되어 도 1b와 같은 킬레이트 화합물을 형성하게 된다. 따라서 설퍼의 환원반응에 의하여 형성되는 설파이드 음이온과 리튬 이온간의 결합을 방해하고 전해질내의 설파이드 음이온의 안정성을 높여주는 역할을 한다. 그 결과, 설퍼의 가역용량이 증가하게 된다. 만약 리튬 이온이 자유롭게 존재하는 경우에는 설파이드 음이

온과 결합하여 리튬 설파이드를 형성하며, 이 리튬 설파이드는 충전시 전기화학적 반응에 참여하지 못하게 된다.

<50> 도 1b에 도시된 바와 같은 킬레이트 화합물은 충전시 리튬 애노드쪽으로 끌리게 되고 리튬 금속 표면의 SEI내에 존재하게 된다. 따라서 킬레이트 화합물내에 존재하는 리튬 이온에 의하여 SEI의 리튬 이온 전도도가 증가하게 되어 SEI의 안정성을 향상시키게 된다.

<51> 상기 화학식 1의 옥살레이트계 화합물의 구체적인 예로서, 디에틸 옥살레이트, 디메틸 옥살레이트, 디프로필 옥살레이트, 디부틸 옥살레이트, 비스-(4-메틸벤질) 옥살레이트 등을 들 수 있다.

<52> 상기 화학식 1의 옥살레이트계 화합물의 함량은 전해액을 구성하는 유기용매 100 중량부를 기준으로 하여 0.001 내지 10 중량부이며, 특히 0.05 내지 1 중량부인 것이 보다 바람직하다. 만약 화학식 1의 옥살레이트계 화합물의 함량이 0.001 중량부 미만이면, 첨가제 부가 효과가 미미하고, 10 중량부를 초과하면 전지의 수명 특성이 저하되어 바람직하지 못하다.

<53> 본 발명의 유기 전해액을 구성하는 유기 용매는, 화학식 2로 표시되는 폴리글라임계 화합물과 디옥소란(dioxolane)계 화합물과, 카보네이트계 화합물과, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄(DME), 디에톡시에탄, 설포란(SUL)중에서 선택된 하나 이상을 포함하여 이루어진다.

<54> 【화학식 2】



- <55> 상기식중, m은 1 내지 10의 정수이고, R³ 및 R⁴는 서로에 관계없이 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.
- <56> 상기 폴리글라임계 화합물의 구체적인 예로서, 디글라임(DGM)(일명, "디에틸렌글리콜 디메틸에테르"라고 함), 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 트리글라임(TGM)(일명, "트리에틸렌글리콜 디메틸에테르"라고 함), 트리에틸렌글리콜 트리에틸에테르 등이 있다.
- <57> 상기 디옥소란계 화합물의 구체적인 예로는 1,3-디옥소란 (DOX), 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란 및 4-에틸-1,3-디옥소란을 들 수 있다.
- <58> 상기 카보네이트계 유기용매로는 에틸렌 카보네이트, 메틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, γ-부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 등을 들 수 있다.
- <59> 본 발명의 유기 전해액은 모든 통상적인 리튬 전지에 적용가능하며 특히 애노드로서 리튬 금속 전극을 사용하는 경우에 유용하다. 여기에서 리튬 전지는 리튬 1차 전지, 리튬 2차 전지를 모두 통칭한다.
- <60> 화학식 1의 옥살레이트계 화합물을 함유하는 본 발명의 유기 전해액이 특히, 설퍼 또는 설퍼 함유 화합물을 포함하는 캐소드를 채용하는 리튬 설퍼 전지에 사용되는 경우, 유기 용매는 폴리글라임계 화합물과 디옥소란계 화합물을 포함하며, 설포란, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄중에서 선택된 유기 용매가 선택적으로 더 부가하여 제조된다.

- <61> 상기 유기용매에서 폴리글라임계 화합물의 함량은 유기용매 총부피에 대하여 30 내지 60 부피%이고, 디옥소란계 화합물의 함량은 60 내지 20 부피%이며, 그 나머지는 설펜, 디메톡시에탄 및 디에톡시에탄중에서 선택된 유기 용매가 차지한다.
- <62> 상기 유기용매에 있어서, 폴리글라임계 화합물과 디옥소란계 화합물의 혼합부피비는 1:9 내지 9:1인 것이 바람직하다. 만약 디옥소란계 화합물의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 방전용량 및 충방전수명 측면에서 바람직하지 못하다.
- <63> 또한, 본 발명의 유기 전해액이 리튬 복합 산화물을 포함하는 캐소드를 채용하는 리튬 전지에 사용되는 경우에는, 유기 용매는 카보네이트계 용매, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 설펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하여 이루어진다.
- <64> 본 발명의 유기 전해액에 있어서, 리튬염은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 과염소산 리튬(LiClO_4), 사불화붕산 리튬(LiBF_4), 육불화인산 리튬(LiPF_6), 삼불화메탄술폰산 리튬(LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술폰아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다. 그리고 리튬염의 농도는 0.5 내지 2.0M인 것이 바람직하다. 만약 리튬염의 농도가 0.5M 미만이면, 이온 전도도가 낮고, 2.0M을 초과하면 리튬염 자체의 분해 반응이 증가하여 바람직하지 못하다.
- <65> 본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 C1-C20의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, sec-부틸렌, 펜틸렌, iso-아밀렌, 헥실렌 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기,시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나

그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

<66> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 비치환된 C1-C20의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

<67> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 30개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 인단과 같은 방향족 시스템을 포함한다. 더욱 바람직한 아릴은 페닐이나 나프틸이다. 상기 아릴기는 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시 및 저급 알킬아미노와 같은 치환기를 가질 수 있다. 또한 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

- <68> 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 그룹으로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- <69> 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 6 내지 30의 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 2가 유기 화합물을 의미한다.
- <70> 상기 헤테로아릴알킬기는 상기 헤테로아릴기의 수소 원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미하며, 헤테로아릴알킬기중 헤테로아릴에 대한 정의는 상술한 바와 같다. 상기 헤테로아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- <71> 상기 사이클로알킬기는 탄소원자수 4 내지 30의 1가 모노사이클릭을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 적어도 하나 이상의 수소원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰

산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

<72> 상기 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 1 내지 30의 1가 모노사이클릭을 의미하며, 상기 사이클로알킬기의 수소원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

<73> 이하, 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 2차 전지를 제조하는 과정을 살펴보면 다음과 같다.

<74> 먼저, 리튬 전지 제조시 사용되는 통상적인 방법에 따라 캐소드와 애노드를 각각 제조한다. 이 때 캐소드 활물질로는 리튬 금속 복합 산화물(예: LiCoO_2 , LiMn_2O_3) 등을 사용하며, 애노드로는 리튬 금속 전극을 사용하거나, 카본계 물질 또는 그래파이트계 물질로 이루어진 전극을 사용한다.

<75> 그 후, 상기 캐소드와 애노드 사이에 상기 과정에 따라 형성된 세퍼레이터를 삽입하고 이를 와인딩(winding)하거나 스택킹(stack)하여 전극 구조체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 넣어 전지를 조립한다.

- <76> 이후, 전극 구조체가 수납된 전지 케이스내에, 본 발명의 유기 전해액을 주입함으로써 리튬 2차 전지가 완성된다.
- <77> 본 발명의 유기 전해액은 상술한 바와 같은 리튬 이온 2차 전지이외에 고분자 전해질을 채용한 리튬 고분자 2차 전지에도 적용가능하다.
- <78> 또한, 본 발명의 유기 전해액은 리튬 설퍼 전지에도 적용가능하다.
- <79> 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 설퍼 전지의 제조과정을 살펴보면 다음과 같다.
- <80> 리튬 설퍼 전지의 제조과정은 상술한 리튬 2차 전지의 경우와 비교하여 캐소드 형성 물질만 상이하고 나머지 과정은 거의 유사하다. 경우에 따라서는 애노드와 세퍼레이터 사이에는 리튬과 전해액의 반응을 억제하기 위한 보호막을 더 형성하기도 한다.
- <81> 캐소드 형성재료로는 단체황, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 이 용해된 캐솔라이트, 유기황 및 $(\text{C}_2\text{S}_x)_y (x \text{는 } 2.5-20, y \geq 2)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다. 그리고 상기 애노드는 리튬 금속 전극, 리튬-알루미늄, 리튬-마그네슘, 리튬-실리콘 등의 리튬 금속 합금 전극 또는 리튬 비활성 황의 복합전극인 것이 바람직하다.
- <82> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 예시하기로 하되, 본 발명의 보호범위가 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.
- <83> 하기 실시예 1-13은 본 발명의 유기 전해액을 이용한 리튬 전지의 충방전 효율 특성을 살펴보기 위하여 반쪽 전지(half cell)인 2016 타입의 코인 전지를 제작한 예이고, 실시예 14-19는 풀 셀(full cell)인 리튬 설퍼 전지의 제작예이다.
- <84> <실시예 1>

- <85> 캐소드와 애노드로서 리튬 금속 전극을 모두 사용하였고, 이들 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이타(Ashai사)를 개재하여 전극 구조체를 형성하였다.
- <86> 상기 전극 구조체를 전지 케이스내에 수납시킨 다음, 여기에 유기 전해액을 주입하여 리튬 전지를 완성하였다.
- <87> 상기 유기 전해액을 구성하는 리튬염으로는 1M LiCF_3SO_3 를 사용하였고, 유기용매로는 50:20:20:10 혼합부피비의 DOX와 DGM과 DME와 SUL의 혼합물을 사용하였고, 상기 유기용매 100 중량부를 기준으로 하여 디메틸 옥살레이트 0.05 중량부를 첨가하였다.
- <88> <실시예 2-4>
- <89> 디메틸 옥살레이트의 함량이 각각 0.1 중량부, 0.25 중량부 및 0.5 중량부인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 완성하였다.
- <90> <실시예 5>
- <91> 디메틸 옥살레이트 0.1 중량부 대신 디에틸 옥살레이트 0.1 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 완성하였다.
- <92> <실시예 6-7>
- <93> 디에틸 옥살레이트의 함량이 각각 0.25 중량부 및 0.5 중량부인 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 완성하였다.
- <94> <실시예 8>
- <95> 디메틸 옥살레이트 0.1 중량부 대신 디부틸 옥살레이트 0.1 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 완성하였다.
- <96> <실시예 9-10>

- <97> 디부틸 옥살레이트의 함량이 각각 0.25 중량부 및 0.5 중량부인 것을 제외하고는, 실시예 8과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 완성하였다.
- <98> <실시예 11>
- <99> 디메틸 옥살레이트 0.1 중량부 대신 비스(4-메틸벤질) 옥살레이트 0.1 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 완성하였다.
- <100> <실시예 12-13>
- <101> 비스(4-메틸벤질) 옥살레이트의 함량이 각각 0.25 중량부 및 0.5 중량부인 것을 제외하고는, 실시예 11과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 완성하였다.
- <102> <실시예 14>
- <103> 설퍼 70 중량부, 카본(Ketjen black) 10중량부, 폴리에틸렌옥사이드 (polyethyleneoxide) 20 중량부를 아세토니트릴과 혼합하여 캐소드 활물질 조성물을 준비하였다.
- <104> 카본이 코팅된 Al 기재 상부에 상기 캐소드 활물질 조성물을 코팅 및 건조하여 캐소드를 제조하였다.
- <105> 이와 별도로, 애노드로는 리튬 금속 전극을 사용하였다.
- <106> 상기 캐소드와 애노드 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이터를 개재한 다음, 이를 전지 케이스내에 수납하였다. 이어서, 상기 전지 케이스내에 유기 전해액을 주입하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<107> 상기 전해액은 리튬염으로는 1M LiCF₃SO₃를 사용하였고, 유기용매로는 50:20:20:10 혼합부피비의 DOX와 DGM과 DME와 SUL의 혼합물을 사용하였고, 상기 유기용매 100 중량부를 기준으로 하여 디메틸 옥살레이트 0.5 중량부를 첨가하였다.

<108> <실시예 15>

<109> 전해액 제조시 디메틸 옥살레이트 대신 디에틸 옥살레이트를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<110> <실시예 16>

<111> 전해액 제조시 디메틸 옥살레이트 대신 디부틸 옥살레이트를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<112> <실시예 17>

<113> 전해액 제조시 디메틸 옥살레이트 대신 비스(4-메틸벤질) 옥살레이트를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<114> <실시예 18>

<115> 디메틸 옥살레이트의 함량이 0.25 중량부인 것을 제외하고는, 실시예 14과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<116> <실시예 19>

<117> 디메틸 옥살레이트의 함량이 1 중량부인 것을 제외하고는, 실시예 14과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 설퍼 전지를 완성하였다.

<118> <비교예 1>

<119> 전해액 제조시 유기용매로서 50:20:20:10 혼합부피비의 DOX와 DGM과 DME와 SUL의 혼합물을 사용하고 디메틸 옥살레이트를 부가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 완성하였다.

<120> <비교예 2>

<121> 전해액 제조시 유기용매로서 40:40:20 혼합부피비의 DGM과 DME와 DOX의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 완성하였다.

<122> <비교예 3>

<123> 전해액 제조시 유기용매로서 50:20:20:10 혼합부피비의 DOX와 DGM과 DME와 SUL의 혼합물을 사용하고 디메틸 옥살레이트를 부가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 셀퍼 전지를 완성하였다.

<124> <비교예 4>

<125> 전해액 제조시 유기용매로서 40:40:20 혼합부피비의 DGM과 DME와 DOX의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 셀퍼 전지를 완성하였다.

<126> 상기 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 전지에 있어서, 디메틸 옥살레이트 함량에 따른 충방전 효율 변화를 측정하였고, 그 결과는 도 2와 같다.

<127> 도 2를 참조하면, 실시예 1-4의 리튬 전지가 비교예 1의 경우와 비교하여 충방전 효율이 향상되었고, 특히 디메틸 옥살레이트의 함량이 약 0.25 중량부일 때 (실시예 3) 리튬의 충방전 효율이 가장 우수하다는 것을 알 수 있었다.

- <128> 상기 실시예 5-7 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 전지에 있어서, 충방전 효율을 평가하였고, 그 결과는 도 3과 같다.
- <129> 도 3을 참조하면, 실시예 5-7에 따라 제조된 리튬 전지가 비교예 1의 경우와 비교하여 충방전 효율이 개선되었으며, 디에틸 옥살레이트의 함량이 약 0.25 중량부일 때 (실시예 6), 충방전 효율이 특성이 가장 우수하였다.
- <130> 상기 실시예 8-10 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 전지에 있어서, 충방전 효율을 평가하였고, 그 결과는 도 4와 같다.
- <131> 도 4를 참조하면, 실시예 8-10에 따름 전지의 충방전 효율이 비교예 1의 경우에 비하여 향상되었고, 디부틸 옥살레이트의 함량이 0.1 중량부일 때 (실시예 8), 충방전 효율이 가장 우수하였다.
- <132> 상기 실시예 11-13 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 전지에 있어서, 충방전 효율을 평가하였고, 그 결과는 도 5와 같다.
- <133> 도 5를 참조하면, 실시예 11-13에 따라 제조된 리튬 전지의 충방전 효율이 비교예 1의 경우와 비교하여 개선되었으며, 특히 비스(4-메틸벤질) 옥살레이트는 그 함량이 0.25 중량부 및 0.5 중량부일 때 (실시예 12-13), 충방전 효율이 보다 우수하였다.
- <134> 상기 실시예 14, 18-19에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지에 있어서, 싸이클 횟수에 따른 방전용량 변화를 조사하였고, 그 결과는 도 6과 같다.
- <135> 도 6을 참조하면, 실시예 14, 18-19에 따라 제조된 리튬 설퍼 전지의 방전용량은 거의 유사한 수준으로 우수하였다.

<136> 상기 실시예 14-17 및 비교예 2-3에 따라 제조된 리튬 셀퍼 전지에 있어서, 충방전 효율을 평가하였고, 그 결과는 도 7과 같다. 도 7에서 A는 유기 전해액이 1M LiCF_3SO_3 와 DOX/DGM/DME/SUL(5/2/2/1)으로 구성된 경우(비교예 2)이고, B는 1M $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 와 DGM/DME/DOX(4/2/2)으로 구성된 경우(비교예 3)이고, C는 1M LiCF_3SO_3 와 DOX/DGM/DME/SUL(5/2/2/1)과 디메틸옥살레이트로 구성된 경우(실시예 14)이고, D는 1M LiCF_3SO_3 와 DOX/DGM/DME/SUL(5/2/2/1)과 디에틸옥살레이트로 구성된 경우(실시예 15)이고, E는 1M LiCF_3SO_3 와 DOX/DGM/DME/SUL(5/2/2/1)과 디부틸옥살레이트로 구성된 경우(실시예 16)이고, F는 1M LiCF_3SO_3 와 DOX/DGM/DME/SUL(5/2/2/1)과 비스(4-메틸벤질)옥살레이트로 구성된 경우(실시예 17)이다.

<137> 도 7을 참조하면, 실시예 14-17의 경우가, 비교예 2-3의 경우에 비하여 리튬의 충방전 효율이 향상된다는 것을 알 수 있었다.

<138> 상기 실시예 14 및 비교예 3에 따라 제조된 리튬 셀퍼 전지에 있어서, 싸이클 횟수에 따른 방전 용량 변화를 조사하여 도 8에 나타내었다.

<139> 도 8을 참조하면, 실시예 14의 리튬 셀퍼 전지가 비교예 3의 경우에 비하여 방전용량 특성이 개선된다는 것을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

<140> 본 발명의 유기 전해액은 화학식 1의 옥살레이트계 화합물을 함유하고 있어서 리튬 금속을 안정화시키면서 리튬 이온의 전도도를 향상시킨다. 이와 같은 유기 전해액은 애노드로서 리튬 금속 전극을 사용하는 리튬 전지에 적용되어, 충방전효율 특성을 개선시킨다.

<141> 특히 본 발명의 유기 전해액이 리튬 설퍼 전지에 사용되는 경우, 화학식 1의 옥살레이트계 화합물에 킬레이트된 리튬 이온에 의하여 이온 전도성이 향상되어 충방전 효율을 개선할 뿐만 아니라, 리튬 이온과 설퍼이드 음이온간의 결합을 막아 설퍼이드의 용해도를 높임으로써 설퍼의 가역용량을 높일 수 있다.

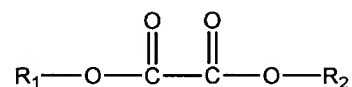
【특허청구범위】

【청구항 1】

리튬염과 유기용매로 이루어진 유기 전해액에 있어서,

화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

<화학식 1>



상기식중, R₁은 및 R₂는 서로에 관계없이 수소 원자, 할로겐 원자, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 헤테로사이클로알킬기이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 옥살레이트계 화합물의 함량이 유기용매 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 옥살레이트계 화합물이 디에틸 옥살레이트, 디메틸 옥살레이트, 디프로필 옥살레이트, 디부틸 옥살레이트, 비스-(4-메틸벤질) 옥살레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 유기용매가 폴리글라임계 화합물, 디옥소란계 화합물, 카보네이트계 화합물, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 유기용매가 폴리글라임(polyglyme)계 화합물과 디옥소란계 화합물중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 6】

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 폴리글라임계 화합물이 디에틸렌글리콜 디메틸에테르 $\{CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3\}$, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르 $\{C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OC_2H_5\}$, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르 $\{CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3\}$, 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르 $\{C_2H_5(OCH_2CH_2)_3OC_2H_5\}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 7】

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 디옥소란계 화합물이 1,3-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란 및 4-에틸-1,3-디옥소란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 8】

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 폴리글라임계 화합물과 디옥소란계 화합물의 혼합부피비가 1:9 내지 9:1인 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 9】

제5항에 있어서, 설포란, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 유기용매가 카보네이트계 용매, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 11】

제4항 또는 제10항에 있어서, 상기 카보네이트계 유기용매가 에틸렌 카보네이트, 메틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, γ -부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 리튬염의 농도가 0.5 내지 2.0M인 것을 특징으로 하는 유기 전해액.

【청구항 13】

캐소드;

애노드;

상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이타; 및

제1항 내지 제12항중 어느 한 항에 따른 유기 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 14】

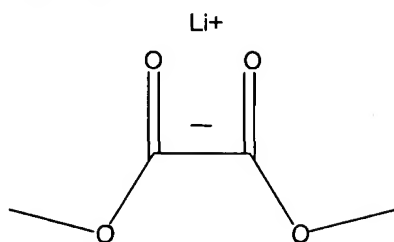
제13항에 있어서, 상기 캐소드가 리튬 복합 산화물, 단체황, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$ 이 용해된 캐솔라이트, 유기황 및 $(\text{C}_2\text{S}_x)_y (x \text{는 } 2.5-20, y \geq 2)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 15】

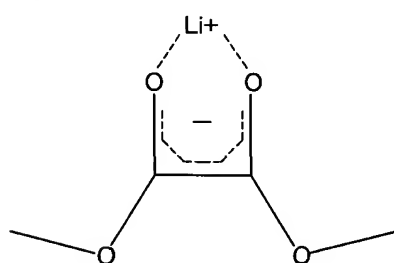
제13항에 있어서, 상기 애노드가 리튬 금속 전극, 리튬 금속 합금 전극 또는 리튬 비활성 황의 복합전극, 카본재 또는 그래파이트계 물질로 이루어진 전극인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【도면】

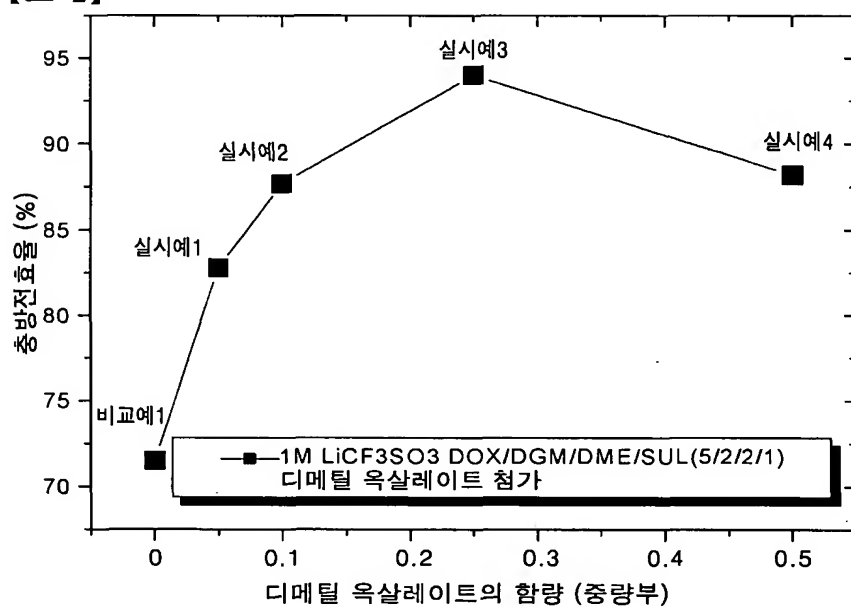
【도 1a】



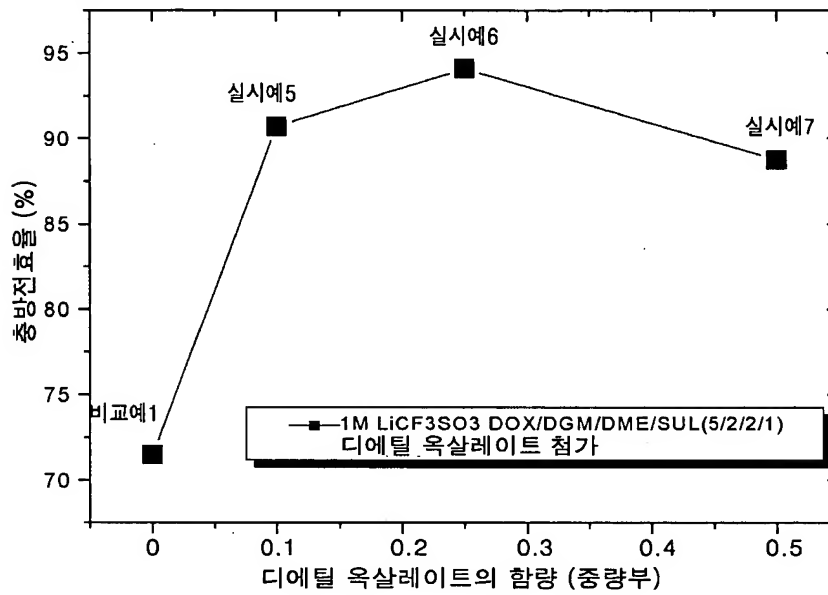
【도 1b】



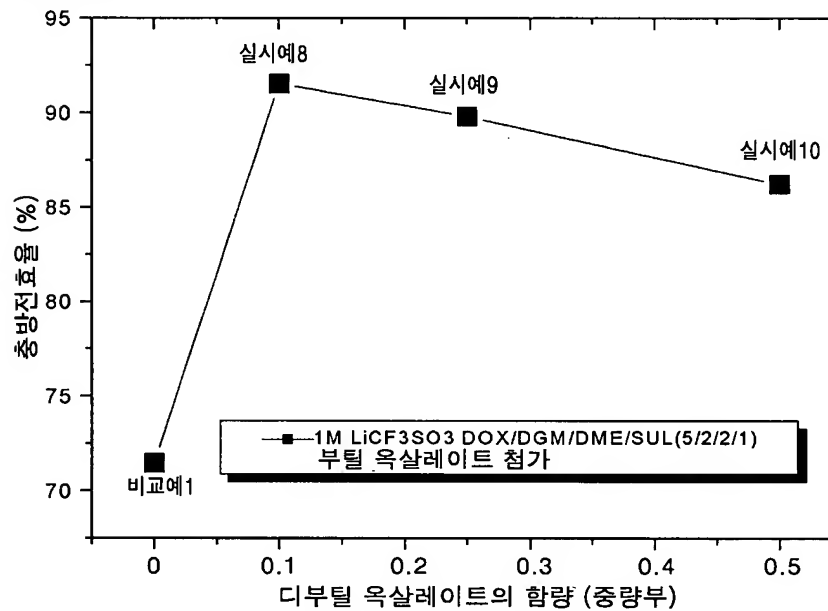
【도 2】



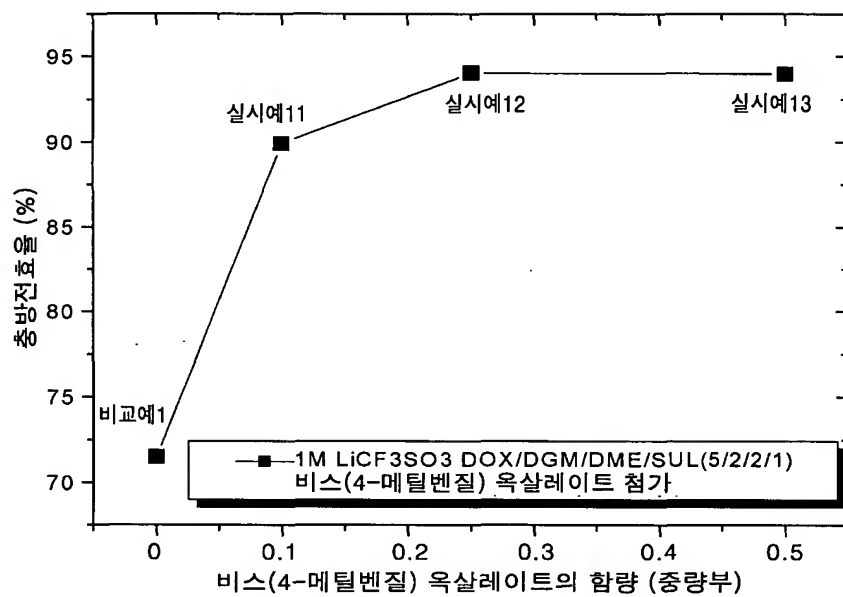
【도 3】



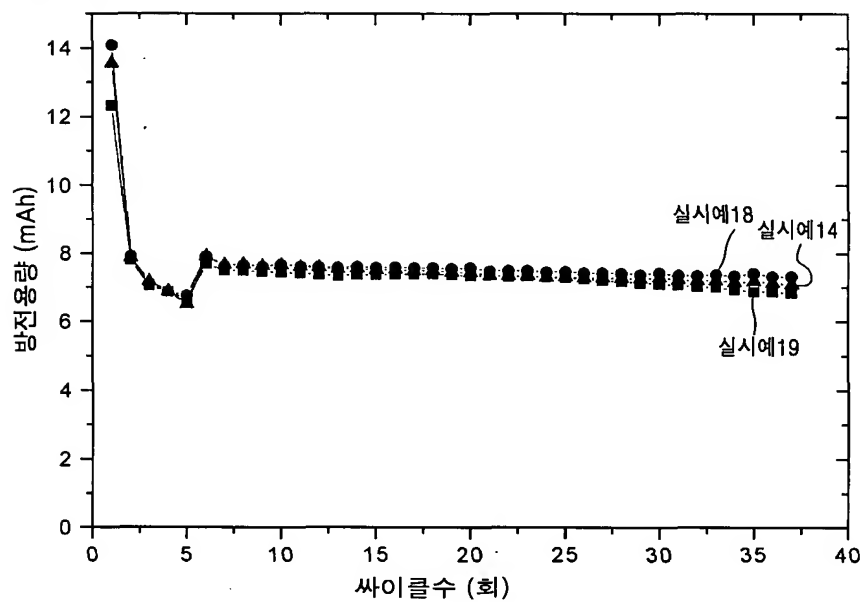
【도 4】



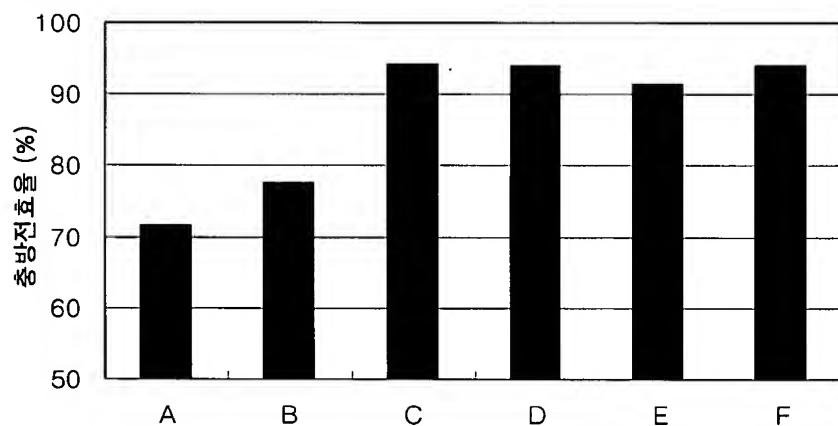
【도 5】



【도 6】



【도 7】



【도 8】

